

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169253

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 10-351179

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 10.12.1998

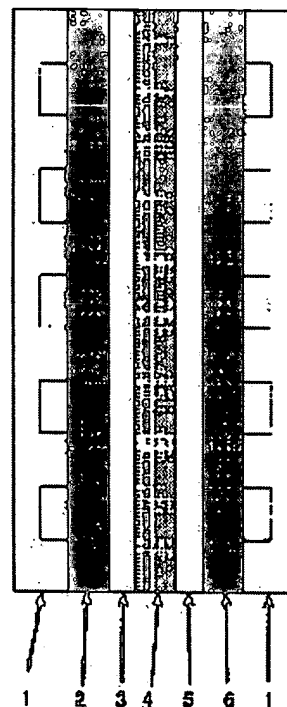
(72)Inventor : NANBA YOICHI
MASUKO TSUTOMU

(54) ELECTROCONDUCTIVE CARBON SHEET AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a mass-producible and inexpensive electroconductive porous carbon sheet retaining physical properties such as thickness bulk density, pore diameter, volume specific resistance and permeability required as a water adjusting sheet for a fuel cell, especially a solid polymer type fuel cell, having proper water repellency, water permeability and water retention and to provide a method for producing the carbon sheet.

SOLUTION: This electroconductive porous carbon sheet 6 contains carbon powder having 5-30 μm average particle diameter, has 0.05-2 mm thickness, 0.8-1.3 g/cm³ bulk density, 1-20 μm pore diameter, <0.2 $\Omega\text{ cm}$ volume specific resistance and 0.001-10 cc/cm²/min/mmAq permeability. This method for producing a carbon sheet comprises making a sheet composed of 65-90 wt.% of carbon powder having 5-30 μm average particle diameter, 5-20 wt.% of binder and 5-20 wt.% of pulp into a sheet and baking the sheet under $\leq 5\text{ kg/cm}^2$ plane pressure at 150-4000C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169253

(P2000-169253A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 1	C 0 4 B 38/00	3 0 1 Z 4 G 0 1 9
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-351179

(22) 出願日 平成10年12月10日 (1998.12.10)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 南波 洋一

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工株式会社大町工場内

(72) 発明者 増子 努

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工株式会社大町工場内

(74) 代理人 100070378

弁理士 菊地 精一

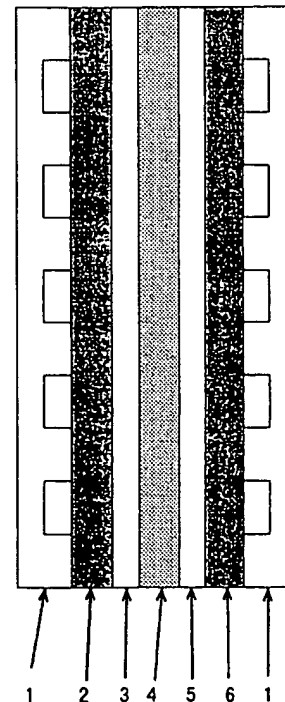
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性多孔質カーボンシート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池、特に固体高分子型燃料電池の水分調整用シートとして要求される厚さ、嵩比重、気孔径、体積固有抵抗、通気率などの物性を保持し、大量製造が容易で安価であり、かつ適度の撥水性、水透過性、水分保持性を有する導電性多孔質カーボンシート及びその製造方法の提供。

【解決手段】 平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のカーボン粉末: $65 \sim 90$ 重量% を含有する、厚さ: $0.05 \sim 2 \text{ mm}$ 、嵩比重: $0.8 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ 、気孔径: $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、体積固有抵抗: $0.2 \Omega \text{ cm}$ 未満、通気率: $0.001 \sim 10 \text{ cc/cm}^2/\text{min}/\text{mmHg}$ である導電性多孔質カーボンシート及び平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のカーボン粉末: $65 \sim 90$ 重量%、バインダー: $5 \sim 20$ 重量% 及びパルプ: $5 \sim 20$ 重量% を抄造し、該抄造シートを 5 kg/cm^2 以下の面圧下、 $150 \sim 400^\circ\text{C}$ で焼成する該カーボンシートの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のカーボン粉末：65～90重量%、バインダー：5～20重量%及びバルブ：5～20重量%を含有する、厚さ：0.05～2mm、嵩比重：0.8～1.3 g/cm^3 、気孔径：1～20 μm 、体積固有抵抗：0.2 Ωcm 未満、通気率：0.001～10 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min}/\text{mmAq}$ である導電性多孔質カーボンシート。

【請求項2】 平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のカーボン粉末：65～90重量%、バインダー：5～20重量%及びバルブ：5～20重量%を抄造し、該抄造シートを5 kg/cm^2 以下の面圧下、150～400℃で焼成して厚さ：0.05～2mm、嵩比重：0.8～1.3 g/cm^3 、気孔径：1～20 μm 、体積固有抵抗：0.2 Ωcm 未満、通気率：0.001～10 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min}/\text{mmAq}$ のカーボンシートを製造することを特徴とする導電性多孔質カーボンシート製造方法。

【請求項3】 バインダーがフェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂である請求項2に記載の導電性多孔質カーボンシートの製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載した導電性多孔質カーボンシートを水分調整用シートとして用いた固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐薬品性、電気伝導性、強度、熱伝導率、空気透過率、圧縮強度などに優れ、かつ適度の撥水性、水透過性、水分保持性を有する厚さが均一な多孔質カーボンシートに関し、特に固体高分子型燃料電池の水分調整用シートとして有用な導電性多孔質カーボンシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、交通網の発達、走行台数の増大と共に、自動車等内燃機関の排気ガスによる都市大気汚染が問題となってきている。この対策として電気自動車（EV）、ハイブリットカーといわれる電気・内燃機関併用自動車などが開発されてきているが、軽量で取扱の容易な自動車用の大気を汚染しないエネルギー源として燃料電池などの利用もその一つとして挙げることができる。燃料電池には使用する電解液の種類によりアルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型等、種々のタイプの燃料電池があるが、低温で稼働でき、扱い易く、且つ出力密度の高い固体高分子型がEV等の動力源として注目を集めている。

【0003】 該固体高分子型燃料電池は、図1にその内部の概略を示す。該電池は、その機能をスムーズに働かすためにはイオン交換膜4が適度に水分を保持していることが必要である。電池反応においては、反応に伴い大量に発生する水を適度に処理することが電池の性能に大きな影響を及ぼすため、運転中に電池内の水分の処理は

極めて重要な課題となっている。本発明者らは、バインダーとして熱硬化性樹脂を含浸し、焼成、炭化して製造したカーボンシートにおいて、シート面の垂直方向に多数の微細孔を持つ燃料電池用多孔質電極板、空気透過率、熱伝導率、圧縮強度などを改善した燃料電池用多孔質カーボンシートを開発した（特開平3-285873号、特開平5-254957号）。これらの導電性多孔質シートは、熱硬化性樹脂の含浸、高温炭化焼成処理が必要であるため、量産性に欠けコストが高いという問題があった。また抄造法により得られたカーボンシートを樹脂含浸後焼成することにより耐薬品性、電気伝導性、強度の優れた多孔質カーボンシートを製造する方法（特開昭61-236665号、特開平1-27969号）が提案されていたが、ここで得られるカーボンシートは本発明の導電性多孔質シートのような厚さ、嵩比重、気孔率、体積固有抵抗、通気率など、固体高分子型燃料電池用水分調整用シートとしての性能を有するものではなかった。

【0004】 従来の固体高分子型燃料電池においてはイオン交換膜中の水分を適量保つために種々推量管理方法が採用されてきた。例えば、外部から強制的に水を電池内部に送り込む方法、あるいは電池反応で生成する反応水を電池内部で一部循環させる方法などが採用されている。また電池反応により数10 $\text{ml}/\text{min}/\text{KW}$ の大量の反応水が発生するため、図1に示した溝付きセパレータ板の溝流路を閉塞させぬように、多孔質ガス拡散層部に濡れ性を付与するなどの工夫がなされている。しかしこれらの方法、工夫にも限界が見え始めており、解決が必要となっている。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池の水分調整用シートとして要求される厚さ、嵩比重、気孔径、体積固有抵抗、通気率などの物性を保持し、大量製造が容易で安価であり、かつ適度の撥水性、水透過性、水分保持性を有する導電性多孔質カーボンシート及びその製造方法の開発を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、[1] 平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のカーボン粉末：65～90重量%、バインダー：5～20重量%及びバルブ：5～20重量%を含有する、厚さ：0.05～2mm、嵩比重：0.8～1.3 g/cm^3 、気孔径：1～20 μm 、体積固有抵抗：0.2 Ωcm 未満、通気率：0.001～10 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min}/\text{mmAq}$ である導電性多孔質カーボンシート、

【0007】 [2] 平均粒子径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のカーボン粉末：65～90重量%、バインダー：5～20重量%及びバルブ：5～20重量%を抄造し、該抄造シートを5 kg/cm^2 以下の面圧下、150～400℃で焼

成して厚さ：0.05～2mm、嵩比重：0.8～1.3g/cm³、気孔径：1～20μm、体積固有抵抗：0.2Ωcm未満、通気率：0.001～10cc/cm²/min/mmAqのカーボンシートを製造することを特徴とする導電性多孔質カーボンシート製造方法、
 [3] バインダーがフェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂である前記[2]に記載の導電性多孔質カーボンシートの製造方法、及び
 【0008】[4] 前記[1]に記載した導電性多孔質カーボンシートを水分調整用シートとして用いた固体高分子型燃料電池、を開発し上記目的を達成できることを見いだした。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のカーボンシートに使用されるカーボン粉末としては、人造グラファイト、天然グラファイト、繊維状グラファイト（例：昭和電工（株）製、気相成長グラファイト短繊維、商品名：VGCF）コークス等の粉末が、必要な濡れ性を発揮できるものであれば使用できる。該カーボン粉末は得られる導電性多孔質カーボンシートの性能、抄造法による加工性を確保するためにカーボン粉末の平均粒径は5～30μm、特に7～20μmが好ましい。平均粒径が5μm未満とする場合は得られた導電性多孔質カーボンシートの気孔径が小さくなり過ぎ、所定の機能を発揮できない。一方平均粒子径が30μmを超えると抄造の際に原料の比重差から抄造性が悪化し、均一な抄造シートが得にくくなる。

【0010】抄造におけるカーボン粉末の配合量は65～90重量%、特に70～85重量%が好ましい。カーボン粉末の配合量が65重量%未満であるとカーボンシートの体積固有抵抗が大きくなり過ぎて、必要な導電性が得られない。一方カーボン粉末を85重量%以上配合することはバルブ（セルロース質繊維）及びバインダー粉末などの他の配合物が必要量を確保できなくなり、得られるカーボンシートの物性値を低下させることになる。

【0011】カーボンシート製造に使用するバインダーとしては、燃料電池の使用条件においての、カーボン粉末を固定化する能力、必要な厚さ、通気率、耐薬品性、機械的強度、電気的特性が確保できるものであればいかなる種類の樹脂であってもよいが、フェノール樹脂、塩ビ系樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。樹脂の形態は粉末、繊維、エマルジョンなどいずれのものも使用できる。抄造シート中のバインダーの配合量は5～15重量%、好ましくは7～12重量%である。バインダーの配合量が5重量%未満ではバインダー機能が不足し、カーボンシートの十分な機械的強度が得られないだけでなく、また不浸透性が不足する。15重量%より多いと抄造性を確保するためバルブの配合制約からグラファイト粉末の配合量が少なくなるため、結果としてカーボンシ

ートとして体積固有抵抗の低下が避けられなくなる。

【0012】抄造シートに配合するバルブは、抄造性を確保するために必須の成分であり、広範なバルブが使用できる。例えば木材バルブとして通常針葉樹及び広葉樹から得られるケミカルバルブ、セミケミカルバルブ、機械バルブ（碎木バルブ）などがあり、非木材バルブとしては麻、竹、綿、あるいはプラスチック系のバルブなどいずれであっても使用可能である。特に抄紙用のセルロース質繊維の汎用バルブが好ましく使用できる。抄造の際のバルブの配合量は7～20重量%、好ましくは10～18重量%である。バルブ量が7重量%未満では抄造操作が困難となり、製造されたカーボンシートの十分な機械的強度が得られない。またバルブ量が20重量%より多いと抄紙性の確保、カーボンシートの強度確保するための配合制約からカーボン粉末の配合量が少なくなるため、結果として体積固有抵抗の低下が避けられなくなる。

【0013】抄造工程においては、バインダー、カーボン粉末及びセルロース質繊維（バルブ）、必要に応じて抄造性を改善するために澱粉、コーンスターチ、ポリアクリルアミドエポキシ系ビニルアルコールバインダーなどの紙力増強剤、凝集剤あるいは粘度調整剤、さらにはバルブと繊維とを結合させる結合剤、更に場合によっては白土など無機フィラーなどと共に水を分散してスラリーとなし、これを例えば丸網抄紙機等で抄き抄造シートとする。また必要に応じて抄紙機で抄造したシートをロールを通して圧縮するなどにより抄造シートの紙質を調整する。カーボン粉末を含む抄造シートは、ホットプレス等により加圧下に抄造シート1枚で焼成して製品とすることもできるが、未焼成の抄造シートを複数枚重ねて圧着した後同様に焼成することもできる。焼成は、グリーンシート（未焼成のシート）の1枚または複数枚を重ねて耐熱性プレートまたはモールド、例えばグラファイト板などに挟んで5Kg/cm²以下、通常は1kg/cm²以上の加圧下、バインダーの加工温度、通常は150～400℃、好ましくは200～350℃で焼成する。

【0014】焼成温度が150℃より低い時は、通常焼結の不十分により、燃料電池に組み込まれて使用された場合にバインダー成分が溶出するなどが起こり、電池の触媒機能を低下させるなどの不都合が生じる。温度を必要以上高くすると、バインダー、バルブなどの熱分解などが起こり、導電性多孔質シートの物理的強度の低下、分解に伴う嵩比重の低下が起きる不都合が生ずる。この適正な温度は簡単なテストにより確認可能である。焼成時の面圧が5kg/cm²を超えると、導電性多孔質カーボンシートの嵩比重が高過ぎて必要な通気率を確保できない。焼成時間は焼成温度により変わり、高温では短時間で済む。この焼成時間は簡単なテストにより適切な焼成時間を確定することができる。通常は10分以上

加熱することにより焼成できる。

【0015】本発明によるカーボン粉末を原料とした上記条件により製造される導電性多孔質カーボンシートは、厚さが0.05～2mmとする。この厚さである時は固体高分子型燃料電池の水分調整用シートとして好適に使用できる。このシート厚さがこれより薄過ぎても厚過ぎても燃料電池の水分調整用シートとしては不具合が発生する。すなわち薄過ぎる時は機械的強度が不十分となり、ハンドリングや燃料電池の締め圧により破れが生じる。また厚過ぎる時は多数のセルが積層されて構成される固体高分子型燃料電池全体のサイズ（厚さ）が大きくなる問題がある。嵩比重は0.8～1.3g/cm³とする。嵩比重が0.8g/cm³より小さい時は体積固有抵抗が大きくなり、また1.3g/cm³より大きいと、必要な気孔が減少し、水分調整用シートとしての機能が発揮できなくなる。

【0016】上記の製造条件で製造された導電性多孔質シートは、燃料電池の水分調整用シートとして好適な1～20μm（水銀圧入法、メジアン径）の気孔径を有するものを得ることができる。気孔径が1μm以下だと毛細管力による水分の吸収力が大きくなり過ぎ、20μm以上だと水分の保持性能が小さくなり過ぎる。また上記の製造条件で製造されたカーボンシートの体積固有抵抗0.2Ωcm未満であり、燃料電池の水分調整用シートとして好適な性能を有する。

【0017】更に導電性多孔質シートとしては上記体積固有抵抗を示すためには通気率が0.001～10cc/cm²/min/mmAqであることが好ましい。通気率が0.001cc/cm²/min/mmAq未満だと、水の移動に対する抵抗が大きくなり過ぎ反応生成水の除去の障害となる。一方10cc/cm²/min/mmAqを超えるようだと水分調整用シートの水保持性能が低下して燃料電池の性能低下をもたらす。

【0018】以下本発明の導電性多孔質シートを使用した燃料電池の構造について図面により説明する。図1に

示すような燃料電池において本発明の導電性多孔質カーボンシートをカソードガス拡散層6として使用した場合について説明する。本発明の導電性多孔質シートは原料にカーボン粉末を使用しているため適当なサイズの気孔径を有している。このため適度な撥水性和水浸透性を備えているのでカソード極（多孔質カソードガス拡散シート6）で発生する大量の反応水はイオン交換膜4に必要とする水を残し余分な水は多孔質カソードガス拡散シート6を通して溝付きセパレータ板1側に排出する。

10 【0019】本発明による導電性多孔質シートは抄紙法によっているため、厚さが均一であり、かつシート面内の物性のバラツキが極めて小さいなどに起因して、イオン交換膜全面に均等に水を残すことができる。アノードガス拡散シート2に本発明による導電性多孔質カーボンシートを使用した場合には、水分を含んだ燃料ガス（水素）が所定圧で送り込まれると、イオン交換膜4中に必要とする水分をため、かつ一定水分を保持するための水分緩衝シートとして機能し、水分調整用シートとしての機能を発揮する。以下実施例として幾つかの例を挙げ、
20 本発明をより具体的に説明する。

【0020】

【実施例】（導電性多孔質シートの抄造）カーボン粉末として、人造グラファイト粉末（昭和電工（株）製：商品名：UFG）の2種[UFG-30：平均粒子径10μm及びUFG-10：平均粒子径5μm]を、バインダーとしてフェノール樹脂粉末（鐘紡（株）製：商品名ベルパール）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）粉末（旭化成（株）製）、炭素繊維用原料ポリアクリロニトリル（PAN）繊維の3種を、またパルプとして抄紙用汎用木材パルプを使用した。これらを表1の配合に従って水に分散したスラリーを（株）東洋精機製作所製TS式抄紙装置で抄紙し、抄造シートを得た。

【0021】

【表1】

抄造 条件	配 合 条 件 (重量%)						
	UFG-30	UFG-10	ペルバル	PVDC	PAN	バルブ	ビニロフインダ
1	70		10			17	3
2	78		7			12	3
3		78		10		10	2
4		85		5		7	3
5	80				8	10	2

* : 抄紙シートの米坪は全て100g/m²とした。

【0022】上記で得た抄造シートを下記の温度、圧力条件でグラファイト板にはさみ、30分間焼成処理した。なお実施例9の抄造シートは、抄紙条件5の抄造シートを10枚積層し、実施例8と同条件でプレスし、一

【0023】

【表2】

実施例	抄造条件	焼成条件	
		温度(℃)	圧力kg/cm ²
1	1	150	5.0
2	1	250	1.0
3	1	400	0.1
4	2	250	0.5
5	2	350	0.3
6	3	200	0.1
7	4	200	5.0
8	5	400	0.2
9	5	400	0.2

【0024】上記の条件で焼成された導電性多孔質カーボンシートの物性を測定した結果を表3に示す。この結果から見て、本発明にかかる導電性多孔質カーボンシートは、固体高分子型燃料電池が要求している各種の物性を具備していることが明らかであり、図1に示した固体高分子型燃料電池のガス拡散層として使用されると該燃料電池の電池性能の向上に大いに寄与するものである。

【0025】

【表3】

30

40

実施例	厚 さ mm	嵩比重	気孔径 $\mu\text{m}^{\ast 1}$	体積固有抵抗 $\Omega\text{cm}^{\ast 2}$	通気率 cc/cm^2 / min/mm/Aq $^{\ast 3}$	泡圧力 $\text{atm}^{\ast 4}$
1	0.105	1.2	6	0.08	0.1	0.8
2	0.100	1.0	15	0.07	0.8	0.7
3	0.097	0.8	20	0.06	3.4	0.5
4	0.108	1.3	7	0.06	0.3	0.6
5	0.104	1.2	6	0.06	0.4	0.5
6	0.102	0.8	18	0.09	5.5	0.5
7	0.109	0.9	16	0.08	0.08	0.7
8	0.109	0.9	17	0.08	0.07	0.5
9	1.07	1.0	14	0.06	0.04	0.8

* 1 : 気孔径 : 水銀圧入法、メジアン径

* 2 : 固有抵抗 : 四端子法

* 3 : 通気率 : 窒素ガス使用、圧 mmAq = 水柱圧表示

* 4 : 泡圧力 : 片面に水を浸し圧力をかけた時に反対面に泡が出てこない最高圧力

【0026】

【発明の効果】本発明は、耐薬品性、電気伝導性、強度、熱伝導率、空気透過率、圧縮強度などに優れ、かつ適度の撥水性、水透過性、水分保持性を有する厚さが均一な多孔質カーボンシート、特に固体高分子型燃料電池の水分調整用シートとして有用な導電性多孔質カーボンシートを提供するものである。例えば、燃料電池における電池反応では、反応にともない大量に生成する反応水を排水する必要があると共に、電池機能を発揮させるためにはイオン交換膜に適度の水分を保持させる必要があり、このために水分調整シートが使用されるが水分調整シートはこの相反する水分調整作用のほか導電性も必要としこれらの性能をすべて備えていることが必要とされる。本発明の導電性多孔質カーボンシートは、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池の水分調整用シートとし

て要求される厚さ、嵩比重、気孔径、体積固有抵抗、通気率などの物性を保持し、大量製造が容易で安価であり、かつ適度の撥水性、水透過性、水分保持性を有する導電性多孔質カーボンシートであり、また本発明においてはその製造方法も開発できた。

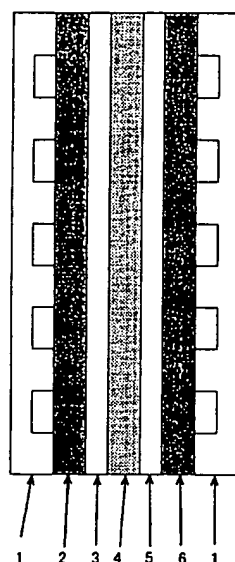
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電性多孔質シートを使用する固体高分子型燃料電池の基本構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 溝付きセパレータ板
- 2 多孔性アノードガス拡散シート
- 3 アノード触媒層
- 4 イオン交換膜
- 5 カソード触媒層
- 6 多孔質カソード拡散シート

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G019 EA07 FA11 FA13
5H026 AA06 BB00 BB01 CC03 CX03
CX04 EE05 EE18 HH01 HH03
HH04 HH05 HH06